Dufrenit, Beraunit, und Kakoxen von der Grube Hrbek bei St. Benigna in Böhmen.

Ein Beitrag zur Entwicklungsgeschichte der Eisenphosphate.

Von **Emanuel Bořicky**,
Assistenten für Mineralogie an der Universität zu Prag.

Im Bereiche der Rokycaner Schichten des unteren silurischen Systems (Etage *D. d*$_1$ Barr.) fast in der Mitte eines sanften Hügels (böhm. Hrbek) bei St. Benigna, etwa eine viertel Stunde vom letzten Orte in der Richtung gegen Strašic entfernt, befinden sich zwei Eisenerzgruben — die ältere bereits verschüttet, — welche als der erste Fundort zweier Mineralspecies, des Kakoxen und des Beraunit, letzterer bis jetzt ausschließlich daselbst vorkommend, bekannt sind [1]).

Das Erz, welches hier gefördert wird, ist ein thoniger Brauneisenstein mit kleineren Partien von dichtem und faserigem Limonit (braunem Glaskopf); dasselbe ist von einer Menge meist paralleler Klüfte durchsetzt, deren Wände mit einem pechschwarzen, fettglänzenden, zuweilen bläulich angelaufenen, jedoch sehr dünnen Überzuge versehen sind.

Selten findet man noch an irgend einem Stück der Halde oder in der neuen Grube Partien der genannten Minerale, namentlich das Vorkommen des Beraunit ist jetzt eine Seltenheit. Nach gefälliger Mittheilung des Herrn Anton Auer, Bergmeister zu St. Benigna, kamen die beiden Minerale in der älteren (bereits verschütteten) Grube in einer Tiefe von etwa 3° am reichhaltigsten vor und von da mögen die meisten Stücke in den Sammlungen stammen.

Alle Stufen der Grube Hrbek lassen sich nach den darauf vorkommenden, vorwaltenden Mineralen in zwei Gruppen scheiden:

1. in solche mit Dufrenit- oder Beraunit- und 2. in Kakoxenstufen; denn entweder findet man nur Dufrenit oder Dufrenit mit

[1]) v. Zepharovich miner. Lexicon. S. 216 u. 56

Beraunit, oder den Kakoxen in sammtähnlichen Überzügen oder in Gruppen von kreisförmigen Ringen, der nur selten von mehr weniger zerstörtem Dufrenit oder kleinen Beraunitpartien begleitet ist.

I. Der Dufrenit[1]) kömmt in Form von kleinen dunkelschmutzig grünen Kügelchen von drusiger, meist mit Limonit oder einem gelblichweißen Pulver bestäubter, seltener mit einer röthlichen, weichen Masse bedeckter Oberfläche vor.

Selten findet man vollkommen reine Kügelchen; gewöhnlich sind denselben Partien von einer limonitähnlichen Substanz eingesprengt, welche auch zuweilen als centraler Kern erscheint.

Die an der Bruchfläche dem Aussehen nach am wenigsten angegriffenen Kügelchen lassen entweder gar keine Structur wahrnehmen, in welchem Falle sie eine schwärzlichgrüne Farbe, einen schwachen Fettglanz und größere Härte besitzen, oder sie haben ein undeutlich radial keilförmig-stengeliges Gefüge, dunkel schmutzig grüne Farbe und einen gleichgefärbten, jedoch etwas lichteren Strich.

Das specifische Gewicht der ersteren ergab sich = 3·872 (an einer Gewichtsmenge von 0·2095 Gr. bestimmt); es ist jedoch wahrscheinlich, daß eine Beimengung der fein eingesprengten limonitähnlichen Substanz, welche unter der Loupe durch einen dunkel bräunlichen Schimmer erkannt wird, das höhere specifische Gewicht veranlasse.

An der zweiten Sorte der Kügelchen, von den bräunlich schimmernden Theilchen möglichst gereinigt, wurde das spec. Gewicht = 3·293 (Gewichtsmenge = 0·15) mit dem Dufrenit anderer Fundorte übereinstimmend gefunden.

Da sich von den vielen Kügelchen nur wenig reine Substanz gewinnen ließ, konnte eine quantitative Analyse nur mit einer sehr kleinen Menge ausgeführt werden. Dieselbe ergab:

Fe_2O_3	=	59·82 [2])
Mn_2O_3	=	Spuren
FeO	=	Spur
PO_5	=	30·05
HO	=	9·33
		99·20

[1]) (Kraurit-Grüneisenstein) v. Zeph. miner. Lexicon. S. 135.

[2]) Eine abgew. Menge von 0·166 Gr. erlitt beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0·0155 Gr. und ergab an Fe_2O_3 = 0·0993 und an $2MgO.PO_5$ = 0·078 Gr.

Geglüht färbt sich das Pulver grünlich schwarz, nach dem Erkalten röthlichbraun; in der Platinzange schmilzt es zu einer schwarzen halbmetallisch glänzenden Kugel und färbt die Flamme schwach bläulichgrün; in warmer concentrirter Salzsäure zu einer dunkel röthlichgelben Solution leicht löslich.

Mit dem Fortschreiten der Veränderung geht das keilförmig stengelige Gefüge in das faserige über und damit tritt auch concentrisch schalige Textur hervor. Die Querschnittsfläche eines solchen Kügelchen zeigt zwei concentrische Ringe: die äußeren haben eine licht grünlichgraue oder schmutzig zeisiggrüne Farbe, minder deutlich faserige Textur, sind fast matt oder schwach seideglänzend und härter als die inneren, welche ein lockeres, fein faseriges Gefüge, grünlichweiße Farbe, ausgezeichneten Seidenglanz und eine sehr geringe Härte besitzen. Im Mittelpunkte des Querschnittes kommt zuweilen der erwähnte Kern der limonitähnlichen Substanz vor.

Um die chemische Veränderung zu verfolgen, wurde eine Partie der licht grünlichgrauen und schmutzig zeisiggrünen Theilchen der äußeren Schale analysirt. Ich fand das specifische Gewicht = 3·024 (bestimmt mit 0·241 Gr.) und die folgenden Bestandtheile

Fe_2O_3	=	57·93 [1])
Mn_2O_3	=	Spuren
FeO	=	Spuren
PO_5	=	32·09
HO	=	9·04
		99·06

Da die inneren grünlichweißen Schalen und Ringe sehr zart und gewöhnlich mit dem Muttergestein innig verwachsen sind, entziehen sie sich jeder näheren Untersuchung.

Hat sich ein Dufrenitkügelchen, dessen Oberfläche mit einem gelben Pulver bestäubt war, durch Anlegen von neuen Schalen vergrößert, so kommen die erwähnten zwei Ringe im Querschnitte 2—3mal abwechselnd vor und die bestäubte Oberfläche des Inneren gibt sich zwischen je zwei Schalen als gelblicher Ring zu erkennen.

Da sich die inneren Schalen vieler Kügelchen am meisten verändert zeigen und die Mitte selbst zuweilen eine limonitähnliche

[1]) Die abgew. Menge von 0·271 Gr. erlitt durch Glühen einen Gewichtsverlust von 0·0245 Gr. und ergab: Fe_2O_3 = 0·157 Gr.; $2MgO.PO_5$ 0·136 Gr.

Substanz (jedoch verschieden von der Substanz des Muttergesteins, die auch eingesprengt zu sein pflegt) enthält; scheint dieser Gang der chemischen Veränderung — von innen nach außen fortschreitend — bei unserem Dufrenit häufig statt zu finden.

Auch an manchen Partien des Dufrenit von Herdorf fand ich die inneren Theile der Kugeln mehr verändert als die äußeren; an dem Dufrenit von Hirschberg an der Saale ist die Mitte der schwärzlichgrünen Kugelsegmente bräunlich oder gelblichgrün, fast erdig.

Diese eigenthümliche Umwandlungsweise von innen nach außen ließe sich vielleicht durch Capillaritätswirkung in den Zwischenräumen des radialen Gefüges der frischen Kügelchen erklären, indem Wässer von der Oberfläche des Kügelchens in die gegen das Centrum sich verengenden Räume eindringend, dort die chemische Action beginnen konnten.

Bei Kügelchen, deren Querschnitte immer gelbe aus einer fein pulverigen Substanz bestehende Ringe zeigen, sind die centralen Partien stets unversehrt und es dürfte dann die pulverige Substanz, welche die Mündungen der engen Canäle verstopfte, auch den Gewässern den Zugang verwehrt haben.

Vergleicht man die zwei Analysen des Dufrenit von Hrbek mit jener des Dufrenit von Siegen, für welchen Rammelsberg die Formel $2(2Fe_2O_3.PO_5) + 5HO$ berechnet, so ergibt sich eine Abnahme des Eisengehaltes bei fortschreitender Umwandlung, während eine an Phosphorsäure reichere Verbindung zurückbleibt. Vermutlich enthalten die grünlichweißen, seideglänzenden Ringe, welche das letzte Umwandlungsstadium bilden die größte Phosphorsäuremenge.

Am Dufrenit vom Hollerter Zuge bei Siegen [1]) ist dieser Umwandlungsvorgang gerade entgegengesetzt, indem bei letzterem ein stufenweiser Übergang in Eisenoxydhydrat wahrzunehmen ist.

Das Erz, in dessen Klüften der Dufrenit von Hrbek zum Theil eingewachsen (ganze Kügelchen und Gruppen von solchen), zum Theil aufgewachsen (Halbkugeln) vorkömmt, ist ein Gemenge von dichtem, seltener faserigem Limonit mit einem Thonerde-Eisenoxydsilikat, feinem Quarzsand und einer geringen Menge Eisenoxydphosphat; auch Spuren von Eisenoxydul alkalischen Erden- und

[1]) Diesterweg, Berg- und hüttenmännische Zeitung XXII. N. 30. 257.

Chlornatrium wurden nachgewiesen. Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab:

HO	=	10·72
PO_5	=	3·09
SiO_3	=	17·74.
Fe_2O_3 (mit wenig Al_2O_3)	=	68·45 (aus d. Differenz bestimmt)
		100·00

Dagegen konnte keine Spur von Schwefelsäure oder von Zinkoxyd, welche Holger in der Analyse des gleichartigen Kakoxenmuttergesteins [1]) in ziemlich beträchtlichen Quantitäten (ZnO = 9·04%; SO_3 = 32·8%) anführt, gefunden werden.

Auf den Dufrenitstufen findet man häufig neben diesem den Beraunit und zwar in größter Menge und schönster Ausbildung auf solchen, welche den am meisten zersetzten Dufrenit enthalten oder wo derselbe größtentheils verschwunden ist.

Der Beraunit kommt überall nur krystallinisch vor, in Form von breiten Nadeln und Strahlen, die unter der Loupe deutlich monoklinischen Habitus zeigen und zunächst an die Krystallformen des Vivianit erinnern. An mit Endflächen versehenen Kryställchen habe ich die Flächen $oP.P.\infty P.\infty P\infty$ wahrgenommen. Spaltbarkeit findet nach $\infty P\infty$ sehr vollkommen, nach oP vollkommen statt. Die Flächen erscheinen gelblichroth, hyazinthroth bis licht tombakfarben; mit Wasser längere Zeit in Berührung und bei mäßiger Wärme getrocknet, nehmen sie Rostfarbe an und werden trübe. Die Kryställchen sind sehr zerbrechlich. Bei der Abtrennung derselben fand ich einige im Innern hohl, an anderen blaue Stellen und zwischen einigen dunkel gefärbten Partien sehr dünne bläulichschwarze, halb metallisch glänzende spröde Blättchen, die sich ablösen ließen, jedoch ihrer Kleinheit und geringen Menge wegen sich der Untersuchung entzogen.

Manche Beraunitpartien waren stellenweise mit einem schwarzbraunen, fettglänzenden Überzuge versehen oder mit ähnlicher Substanz imprägnirt und hiedurch mehr weniger dunkel gefärbt.

Auf Platinblech oder im Platintiegel mäßig geglüht, nehmen die Beraunitnadeln schwarzblaue Farbe und halbmetallischen Glanz an und sehen den schwarzblauen Vivianitkrystallen täuschend ähnlich; aber das Pulver des Beraunit wird durch Glühen dunkelbraun gefärbt.

[1]) Baumg. u. Ettingsh. Zeitsch. f. Physik. u. Math. VIII. 1830. S. 135.

Aus der Naturalienhandlung des Herrn W. Fritsch erhielt ich mehrere Stücke des thonigen Brauneisensteines mit reichen Beraunitpartien, von welchen ich, wegen der Kleinheit der Krystallfragmente und da die meisten mit einem gelblichen Pulver bestäubt waren, nur mit großer Mühe eine kleine Menge reiner Substanz gewinnen konnte. Dieselbe bestand aus kleinen, fast durchscheinenden Nadelfragmenten von gelblichrother Farbe, die außer Phosphorsäure und Eisenoxyd nur Spuren von Manganoxyd und Natron enthielten. Die mit der Gewichtsmenge von 0·1915 reiner Substanz mit größter Sorgfalt ausgeführte Analyse ergab:

$$\begin{aligned} Fe_2O_3 &= 55\cdot8\,\%\ ^{1}) \\ PO_5 &= 30\cdot2 \\ HO &= 15\cdot1 \\ &\overline{101\cdot1} \end{aligned}$$

Da es wünschenswerth war, einerseits die mit so kleiner Menge ausgeführte Analyse zu controliren, andererseits zu erfahren, ob die chemische Zusammensetzung des Beraunit in Anbetracht seiner pseudomorphen Natur, die zuerst von Breithaupt[2]) und neuerdings von Tschermak[3]) für die braune Varietät constatirt wurde, von verschiedenen Handstücken dieselbe sei, habe ich abermals Fragmente oberwähnter Beschaffenheit, von einigen Stufen des böhmischen Museums stammend, einer Analyse unterzogen. Das höhere specifische Gewicht = 2·995 in Vergleich mit Tschermak's Bestimmung für die braune Varietät des Beraunit, dürfte durch den Einfluß einiger grünlichblauer Theilchen (zerstörter Dufrenit) veranlaßt sein.

Die mit der Gewichtsmenge von 0·2206 Grammen ausgeführte Analyse ergab:

$$\begin{aligned} Fe_2O_3 &= 55\cdot98\ ^{4}) \\ PO_5 &= 28\cdot99 \\ HO &= 14\cdot41 \\ &\overline{99\cdot38} \end{aligned}$$

---

[1]) Obige Gewichtsmenge erlitt einen Glühverlust von 0·029 Gr. und ergab Fe_2O_3 = 0·107 Gr. und $2MgO.PO_5$ = 0·0905 Gr.

[2]) Berg- und hüttenmänn. Zeitg. f. 1853. S. 402.

[3]) Sitzb. der k. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. XLIX.

[4]) Die oberwähnte Gewichtsmenge erlitt einen Glühverlust von 0·0318 Gr. und ergab: Fe_2O_3 = 0·1235 Gr. und $2MgO.PO_5$ = 0·100 Gr.

Die nahe Übereinstimmung meiner beiden Analysen (I) und (II) untereinander und mit jener Tschermak's des braunen Beraunit (III), die hier zur Vergleichung folgen,

	I.	II.	III.
Fe_2O_3	= 55·8	55·98	55
Mn_2O_3	= Spuren	Spuren	
NaO	= Spur	Spur	1·5
PO_5	= 30·2	28·99	30·5
HO	= 15·1	14·41	14

läßt über die constante Zusammensetzung keinen Zweifel, obwohl die Gegenwart von Natron, wie schon Tschermak bemerkt, den Beginn einer weiter gehenden Zersetzung durch den Einfluß alkalischer Carbonate andeuten mag. Aus den drei Analysen resultirt die Formel für den Beraunit:

$$5Fe_2O_3 \,.\, 3PO_5 + 12H;$$

denn diese erfordert

F_2O_3	= 55·25
PO_5	= 29·83
HO	= 14·92
	100·00.

Obwohl ich bei sorgfältiger Durchsicht aller Handstücke von der Grube Hrbek im böhmischen Museum und im Mineraliencabinete der k. k. Universität, nirgends Vivianitkrystalle gefunden, sprechen doch die erwähnten morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Beraunitnadeln dafür, daß sie pseudomorphe Bildungen nach Vivianit seien und die Vergleichung der drei Analysen bestätigt Tschermak's Annahme, daß sowohl die lichte als die braune Varietät demselben Stadium der Umwandlung angehören.

Überall, wo die Nadeln und die strahligen Partien des Beraunit in Gesellschaft des mehr weniger zersetzten Dufrenit vorkommen, sind erstere über den Kügelchen und Kugelfragmenten des letzteren gelagert und manche Partien der Dufrenitkügelchen sogar in Beraunitnadeln umgewandelt; aber der Beraunit nimmt im letztgenannten Falle nicht die Kugelform des Dufrenit an (nur eine Stufe des Mineraliencabinetes der k. k. Universität zeigt dünne Beraunitnadeln in Halbkugelform gruppirt), sondern seine strahligen Partien breiten sich weit über die Querschnittsflächen der Dufrenitkügelchen aus,

dieselben mehr weniger verdeckend; in manchen strahligen Beraunitpartien wurden beim Präpariren grünlichweise, bläulich gefleckte, bedeutend härtere, kuglige Kerne vorgefunden, deren undeutlich faseriges und concentrisch schaliges Gefüge den zersetzten Dufrenit erkennen ließ.

Dieses paragenetische Verhältniß beider Minerale wäre ein hinreichender Beleg, daß der Beraunit jüngeren Ursprungs sei und daß die Dufrenitsubstanz zur Bildung desselben gedient habe. — Nimmt man den Vivianit als das genetische Mittelglied an, so möge zur Erklärung seiner Bildung aus dem Dufrenit derjenige Zustand des letzteren ins Auge gefaßt werden, in welchem er noch mehr weniger phosphorsaures Eisenoxydul [ursprünglich nach Rammelsberg's Vermuthung $2(4FeO.PO_5) + 5H$ [1])] enthielt. Die Vivianitbildung würde unter theilweiser Entführung des Eisenoxydulgehaltes (vermuthlich durch kohlensäurehaltige Wässer) und Aufnahme von Wasser stattfinden. Eine, den thatsächlichen Verhältnissen entsprechende Erklärung der weiteren Umwandlung des Vivianit in Beraunit gab Tschermak [2]). Aus der Seltenheit des von Andern beobachteten Vivianitvorkommens auf den Thoneisensteinen der Grube Hrbek kann man folgern, daß sich der Vivianit ziemlich rasch in Beraunit umwandelt und erst in diesem Stadium der zerstörenden Wirkung äußerer Einflüsse länger zu wiederstehen vermag.

Eine interessante Erscheinung bot sich mir an einer Dufrenitstufe von Herdorf in Nassau [3]). Dieselbe besteht aus einem Aggregate dunkelgrüner Dufrenitkugeln von drusiger Oberfläche, faseriger Textur und olivengrünem Strich; die mittleren Partien der Kugeln in eine limonitähnliche Substanz umgewandelt. Unter der Loupe erscheint die drusige Oberfläche mit kurzen, dicken, vermuthlich prismatischen Säulchen ($\infty\breve{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . oP$) derselben Farbe und desselben Striches besetzt und zwar derart, daß jedes Säulchen in der Verlängerung des Halbmessers der Dufrenitkugel liegt.

Die Oberfläche einiger dieser Kugeln unterscheidet sich durch ein dunkelrothes Schimmern und unter Loupe sieht man mikroskopische Kryställchen von der angedeuteten Form, deren Farbe jedoch

---

[1]) Naumann's Elemente der Mineralogie.

[2]) Sitzb. der k. Akad. d. Wissensch. Bd. XLIX.

[3]) Nr. 9085 der system. Sammlung des böhm. Museums.

röthlichbraun, hyazinthroth in verschiedenen Nüancen bis gelblichroth wechselt; dieselben sind durchsichtig bis durchscheinend, mit röthlichbraunem Strich und spröde. In kleinen anstoßenden Drusenräumen fand ich dunkelrothe, stark durchscheinende mikroskopisch kleine Krystalle von scheinbar monoklinischem Habitus, die mit Beraunit identisch zu sein schienen und mit schwarzblauen vivianitähnlichen Kryställchen derselben Größe gemengt waren.

Leider ist die Menge derselben so gering, daß sie sich jeder näheren Untersuchung entziehen. Es wäre wünschenswerth, die Dufrenitstufen von Herdorf in den Sammlungen näher zu untersuchen, um die hier einzeln stehende Erscheinung einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

In einer ähnlichen genetischen Beziehung mit dem Dufrenit scheinen auch die von Diesterweg [1]) beschriebenen, radialstrahligen hyazinthrothen, durchscheinenden Gruppen, welche die grünen Glasköpfe vom Hollerter Zuge bei Siegen umgeben, zu stehen, obwohl das specifische Gewicht und das Verhältniß der Phosphorsäure zum Eisenoxyd vom Beraunit ziemlich abweichen.

Die meisten Beraunitnadeln auf den Stufen von Hrbek sind mit einem gelblichen Pulver bestäubt oder mit mikroskopisch kleinen, gelblichrothen, durchscheinenden Kügelchen von glatter Oberfläche und ochergelbem Strich besetzt. Die stärker durchscheinenden Kügelchen lassen im Innern keine Structur wahrnehmen, während die minder pelluciden und gewöhnlich heller gefärbten ein radialfeinfaseriges Gefüge haben. Die äußerst zarten Fasern derselben stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften mit dem Kakoxen überein. Die Substanz derselben werde ich im Folgenden besprechen.

Das stilpnosideritähnliche Mineral, welches, wie Tschermak erwähnt, an allen Handstücken in äußerst dünnen Überzügen als Begleiter des Beraunit vorkommt, zeigte sich auf einer Stufe als ein an der Oberfläche und auf der glatten Bruchfläche schwarzer, fettglänzender, etwa $^1/_2$ Millim. dicker Überzug, der ein gelblichbraunes Pulver gab und außer geringen Mengen von Phosphorsäure nur Eisenoxyd und Wasser enthielt. Vermuthlich verdankt er seine Ent-

[1]) Berg- u. hüttenmänn. Ztg. XXII. Nr. 30, 257.

stehung der Ausscheidung des Eisengehaltes bei der Bildung des Vivianites aus des Dufrenitsubstanz.

Ein ähnlicher, schwarzer, fettglänzender Überzug von etwa $^1/_4$ Millim. Dicke, der mit dem erwähnten identisch zu sein scheint, kömmt zuweilen auf den Dufrenitkugeln von Herdorf vor. Derselbe läßt sich leicht abnehmen und besteht wesentlich aus Eisenoxydhydrat mit geringen Mengen von Phosphorsäure, Manganoxyd und Spuren von Kalkerde. Eine Gewichtsmenge von 0·1709 Grm. erlitt einen Glühverlust von 0·0234, der 13·69% Wasser entspricht. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß diese Substanz Stilpnosiderit ist. Der häufige Phosphorsäuregehalt der Stilpnosiderite scheint anzudeuten, daß sich der Eisengehalt aus den Phosphaten vorzugsweise in Form von Stilpnosiderit ausscheide.

Auf einer Stufe von Hrbek fand ich die Beraunitnadeln in einer licht gelblichbraunen, weichen, schwach durchscheinenden Masse zerstreut und theilweise von derselben bedeckt. Dieselbe enthielt auch zerstörte, bläulichgrüne Dufrenitfragmente und überzog in der Nachbarschaft nierenförmigen Dufrenit. Sie gab an kochendes Wasser nur Spuren von Chlornatrium und geringe Spuren von phosphorsaurem Natron ab; die salzsaure Lösung derselben enthielt außer phosphorsaurem Eisenoxyd größere Quantitäten von Kieselerde, die sich beim Verdünnen mit Wasser ausschied. Die Substanz ist daher hauptsächlich weiche, opalartige Kieselerde und auf der Stufe neuesten Ursprungs.

II. Auf den Hrbeker Stufen der zweiten Gruppe, welche vorwaltend Kakoxen und neben diesem sehr selten zerstörte Dufrenitkügelchen oder minder deutliche Beraunitnadeln führen, erscheint der Kakoxen [1]) in zweierlei Formen: *a)* entweder in zusammenhängenden, sammtähnlichen Überzügen, oder *b)* in Gruppen von Ringen.

a) Die schönsten sammtähnlichen Überzüge bestehen aus kegelförmigen oder halbkugelförmigen mehr weniger in einander greifenden Aggregaten langer, rein gelber Nadeln.

---

[1]) Zuerst von Steinmann beschrieben (Abhandlung der k. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften, 1823) hierauf durch Holger (Baumg. u. Ettingsh. Zeitschr. für Physik u. Mathem. VIII. II. 1830) und durch K. v. Hauer (Jahrb. der geolog. Reichsanstalt 1854. S. 67) näher untersucht.

Auf mehreren Handstücken des böhmischen Museums sind die Spitzen der kegelförmigen Kakoxenbüschel von einer gelblichrothen, durchscheinenden schwach wachsglänzenden amorphen Substanz [1]) eingenommen, welche muschligen, theils ebenen Bruch, geringe Härte und licht bräunlichgelben Strich besitzt, und dort, wo sie in Kakoxen übergeht, eine deutliche Riefung zeigt. An manchen Stellen bildet diese Substanz eine zusammenhängende Rinde, welche die Kakoxenbüschel verdeckt und an nicht beschädigten Stellen größere und kleinere Gruppen von kreisförmigen Zeichnungen zeigt, deren Mittelpunkte mit den Spitzen der kegelförmigen Kakoxenbüschel zusammenfallen; zuweilen läßt dieselbe eine concentrisch schalige Structur erkennen [2]), welche an die Querschnitte der mehr weniger zersetzten Dufrenitkügelchen erinnert.

Dieselbe gelblichrothe amorphe Substanz kömmt auch als Unterlage der Kakoxenüberzüge vor, ist aber auch außerhalb des Kakoxen ausgebreitet und erreicht zuweilen die Dicke von $^1/_2$—1 Millim.; je näher dem Kakoxen, desto deutlicher tritt ihre radialstrahlige Textur hervor und in unmittelbarer Nähe zeigen sich einzelne Strahlen derselben abwechselnd in Kakoxenbüschel umgewandelt [3]).

Bemerkenswerth ist das Vorkommen dieser Substanz in Kugelformen von undeutlich keilförmig stengliger Structur, die im Innern zuweilen noch Kerne von Dufrenit enthalten und sich unzweifelhaft als umgewandelte Dufrenitkügelchen erkennen lassen.

Wegen des spärlichen Auftretens derselben ließ sich nur eine geringe Menge zur weiteren Untersuchung gewinnen. Das specifische Gewicht der unter Chlorkalcium getrockneten Probe wurde = 2·397 an einer Gewichtsmenge von 0·194 Grm. bestimmt. Vor dem Löthrohr schmelzbar zu einer schwarzen glänzenden Kugel; in der Boraxperle Eisenreaction. Wasser zieht Spuren von Chlornatrium und phosphorsaurem Natron aus; die Lösung in Salzsäure, die ohne Hinterlassung eines Rückstandes erfolgt, enthält wesentlich phosphorsaures Eisenoxyd, außerdem geringe Menge von Phosphaten der Thonerde, Kalkerde und Magnesia. Eine über Chlorkalcium vollkommen getrocknete Gewichtsmenge von 0·121 Grm. ergab: 24·3% HO.

[1]) Von Breithaupt *Picites resinaceus* genannt. Handb. d. Miner. Bd. 3. S. 897.

[2]) Nr. 7972 der syst. Sammlung des böhm. Museums.

[3]) Nr. 1229 der Localsammlg. des böhm. Museums.

Auch diese gelblichrothe, amorphe Substanz hat dünne Überzüge von Stilpnosiderit zur Unterlage (wie der Beraunit auf den Dufrenitstufen) die zuweilen eine Dicke von etwa $^1/_2$ Millim. erreichen, dieselbe theilweise durchdringen und schwärzlichbraun färben. In ähnlicher Weise kömmt der Stilpnosiderit nach v. Voith's Angabe [1]) auf dem Brauneisenstein von Amberg vor, wo er dem Kakoxen zur Unterlage dient und denselben stellenweise durchdringt.

Endlich kommen auf den Kakoxenstufen dieser Art dieselben röthlichgelben durchscheinenden Kügelchen wie auf den Beraunitnadeln der Dufrenitstufen vor. Diejenigen, welche im Querschnitte keine Structur zeigen, scheinen mit der röthlichgelben amorphen Substanz identisch und gleichen Alters zu sein. Durch Hervortreten der feinfaserigen und schaligen Structur verlieren sie Durchsichtigkeit, färben sich lichter gelb und verwandeln sich in seideglänzende, feine Kakoxenfasern.

b) Auf manchen Stufen, namentlich auf denen, wo die gelblichrothe, amorphe Masse als zusammenhängender Überzug fehlt, bildet der Kakoxen Gruppen von gesonderten lichtgelben bis gelblichweißen, seideglänzenden Kreisringen, deren Mittelfläche stets von einer fremden Substanz eingenommen ist: am häufigsten kommt darin das oberwähnte gelblichrothe amorphe Mineral, in dicken Lagen von dunkelbrauner Farbe vor, seltener mehr weniger zerstörter Dufrenit oder ein röthlichbrauner Ocher. In einigen Kakoxenringen fanden sich Dufrenitpartien, welche zum Theile in die gelblichrothe amorphe Substanz umgewandelt waren.

Demgemäß erscheint auch auf den Kakoxenstufen die Dufrenitsubstanz als das Bildungsmateriale des gelblichrothen amorphen Minerales, offenbar aber unter dem Einflusse anderer chemischen Agentien (vermuthlich alkalischer Phosphate, Chloride etc.) als jener, welche die Bildung des Vivianit auf den Dufrenitstufen veranlassen; die allmälige weitere Umwandlung der gelblichrothen amorphen Substanz in Kakoxenbüschel kann nach den vielen vorliegenden Beobachtungen keinem Zweifel unterliegen. Für die pseudomorphe Natur der gelblichrothen amorphen Substanz sprechen ihre mannigfachen nachahmenden Gestalten in denen sich zuweilen noch Kerne

[1]) Die Phosphate des Erzberges bei Amberg. Jahrb. für Miner. und Geolog. Leonh. u. Bronn 1836. S. 335.

von Dufrenit finden. Ebenso können die concentrischen kreisförmigen Zeichnungen auf der gelblichrothen durchscheinenden Kakoxenrinde als die übriggebliebenen Kanten der Dufrenitschalen, die kegelförmigen Kakoxenbüschel, deren Spitzen mit den Mittelpunkten der Ringe coincidiren, als Kugelsectoren angesehen werden. Selbst in den vom Kakoxen dicht erfüllten Klüften des Thoneisensteines sind die Kakoxennadeln meist in kegelförmigen Büscheln angeordnet. In einem solchen Falle kam nach Abnahme einer Kakoxenschicht, eine cohärente dunkelgelbe, weiter eine gelblichgrüne, bedeutend härtere Schichte zum Vorschein, so daß der stufenweise Übergang des Dufrenit in Kakoxen genau verfolgt werden konnte.

Vom chemischen Standpunkte aus, wäre eine directe Bildung des Kakoxen aus Dufrenit leicht erklärlich, da beide Phosphorsäure und Eisenoxyd in gleichem Verhältnisse enthalten und sich blos im Wassergehalte unterscheiden; es könnte daher der Dufrenit nur durch das entsprechende Plus von Wasser in Kakoxen übergehen.

Allein das Vorkommen eines Mittelgliedes, der gelblichrothen amorphen Masse beweist, daß der chemische Vorgang complicirter sei. Doch scheint bereits die chemische Natur des nur qualitativ untersuchten Mittelgliedes, namentlich das Vorhandensein der alkalischen Phosphate und Chloride (wiewohl nur in Spuren nachweisbar) zur Lösung dieser Frage Anhaltspunkte zu bieten. Zum Schlusse glaube ich noch der analogen genetischen Verhältnisse des Kakoxen auf den Sandsteinen des unteren Silursystem (Etage *D. d*[1] Barr.) von Cerhovic erwähnen zu müssen. Daselbst erscheinen die feinen Nadeln desselben entweder auf den Kügelchen des Barrandit v. Zepharovich, einem wasserhaltigen Phosphate von Eisenoxyd und Thonerde, radial gruppirt oder zwischen denselben zerstreut.

Überall, wo der Kakoxen reichlicher vorkömmt, sind die unter ihm befindlichen Barranditkügelchen mehr weniger zerstört oder ganz in Limonit umgewandelt; es scheint selbst nach den Beobachtungen, welche ich in der Sammlung des Herrn Oberbergrathes v. Zepharovich machen konnte, daß die Umänderung des Barrandit in Kakoxen auch hier — wie in Hrbek — unter Vermittlung einer gelblichrothen amorphen Substanz vor sich gegangen sei.